

13,01

Электрон-фононное взаимодействие в адсорбционной модели поверхностного димера

© С.Ю. Давыдов¹, О.В. Посредник²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 5 апреля 2022 г.

Принята к публикации 10 апреля 2022 г.

В рамках модели поверхностного димера, состоящего из адсорбированного атома и находящегося под ним атома подложки, рассмотрена задача о влиянии электрон-фононного взаимодействия на переходы заряда в адсорбционной системе. Подробно проанализирован случай адсорбции на металле.

Ключевые слова: адсорбат, субстрат, колебания димера, переход заряда.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52575.334

1. Введение

Насколько известно авторам, вопрос о влиянии колебаний адатома на его электронное состояние был впервые рассмотрен в работах [1–3]. При этом использовалась стандартная модель адсорбции (СМА) на металлах Андерсона–Ньюнса [4,5]. Недавно для описания адсорбции на твердотельных подложках была предложена модель поверхностного димера (МПД), в которой, в отличие от стандартной модели, рассматривается не адсорбированная частица, а поверхностная молекула, образованная этой частицей и ближайшим к ней атомом поверхности подложки [6]. В настоящей работе мы рассмотрим, как колебания поверхностного димера влияют на электронные характеристики адсорбционной системы и, главное, на переходы заряда внутри димера и между димером и подложкой. Хотя в рассматриваемом случае правильнее говорить об электронно-вибрационном взаимодействии, мы будем использовать стандартный термин „электрон-фононное“ взаимодействие, сопоставляя собственной частоте колебаний димера Ω фонон с нулевым волновым вектором.

Представим гамильтониан свободного (не связанного с подложкой) димера H_{dim} , состоящего из атомов a (адсорбируемый атом) и s (поверхностный атом подложки), орбитали которых характеризуются энергиями ε_a и ε_s , а числа заполнения равны 1, в виде суммы $H_{\text{dim}} = H_{el} + H_{vib} + H_{\text{int}}$. Гамильтониан подсистемы бесспиновых электронов имеет вид

$$H_{el} = \varepsilon_a \hat{n}_a + \varepsilon_s \hat{n}_s - t(s^+ a + a^+ s), \quad (1)$$

где t — энергия перескока электрона между атомами a и s , $\hat{n}_a = a^+ a$ и $\hat{n}_s = s^+ s$ — операторы чисел атомов a и s , $a^+(a)$ и $s^+(s)$ — операторы рождения (уничтожения) электрона, $n_{s(a)}$ — числа заполнения атомов a и s [6].

Гамильтониан H_{vib} , описывающий колебания свободного поверхностного димера, представим в классическом виде

$$H_{vib} = \frac{1}{2} M \dot{l}^2 + \frac{1}{2} k (l - l_0)^2, \quad (2)$$

где M — приведенная масса атомов димера, $k = M\Omega^2$ — силовая константа димера с равновесной длиной l_0 . Гамильтониан взаимодействия H_{int} между электронной и колебательной подсистемами свободного димера равен

$$H_{\text{int}} = v(\hat{n}_a + \hat{n}_s)(l - l_0), \quad (3)$$

где v — деформационная константа поверхностного димера. Воспользовавшись соотношением $\partial \langle H_{\text{dim}} \rangle / \partial l = \langle \partial H_{\text{dim}} / \partial l \rangle$, получим $l - l_0 = -v(n_a + n_s)/k$. Тогда гамильтониан H_{dim} можно записать как

$$H_{\text{dim}} = w_a \hat{n}_a + w_s \hat{n}_s - t(s^+ a + a^+ s) + H'. \quad (4)$$

Здесь $w_{a(s)} = \varepsilon_{a(s)} - \lambda n_{a(s)}$, где $\lambda = v^2/k$ — константа электрон-фононного взаимодействия поверхностного димера и слагаемое H' содержит все вклады, не имеющие операторной структуры. Воспользовавшись результатами работы [6] и пренебрегая металличностью связи, получим

$$v = (\partial \sqrt{t^2 + \delta^2} / \partial l)_{l=l_0} = 4t\alpha_c / l_0,$$

$$k = 4\alpha_c t (1 - 2\alpha_p^2) / l_0^2 \quad \text{и} \quad \lambda = 4\alpha_c t / (1 - 2\alpha_p^2),$$

где ковалентность связи $\alpha_c = t / \sqrt{t^2 + \delta^2}$, полярность связи $\alpha_p = \sqrt{1 - \alpha_c^2}$ и $\delta = (\varepsilon_a - \varepsilon_s) / 2$ [7].

Гамильтониану (4) соответствует функции Грина свободного димера $g_{\text{dim}}^{\pm}(\omega) = (\omega - \omega_{\pm} + i0^+)^{-1}$, где ω — энергетическая переменная и энергии локальных уровней равны $\omega_{\pm} = w \pm R$, $R = \sqrt{\Delta^2 + t^2}$, $w = (w_a + w_s) / 2$

и $\Delta = (w_a - w_s)/2$. Плотности состояний атомов свободного димера равны

$$\rho_{a,s}(\omega) = D_{\pm}\delta(\omega - \omega_{\pm}) + D_{\mp}\delta(\omega - \omega_{\mp}),$$

где $D_{\pm} = (1 \pm \Delta/R)/2$ (верхние знаки относятся к атому a , нижние — к атому s), $\delta(\dots)$ — дельта-функция Дирака. Плотность состояний свободного самого димера есть $\rho_{\text{dim}}(\omega) = \delta(\omega - \omega_{+}) + \delta(\omega - \omega_{-})$, а число заполнения $n_{\text{dim}} = 2[\Theta(\omega - \omega_{+}) + \Theta(\omega - \omega_{-})]$, где $\Theta(\dots)$ — функция Хэвисайда. В дальнейшем положим $\varepsilon_a + \varepsilon_s - 2\lambda = 0$, где учтено, что в свободном димере $n_a + n_s = 2$. Переход заряда между атомами свободного димера равен $m = n_a - n_s$, так что $\Delta = \delta - \lambda m/2$, где $\delta = (\varepsilon_a - \varepsilon_s)/2$. Легко показать, что $\partial m/\partial \lambda = -m^2/R^3$, т.е. с ростом λ величина $|m|$ уменьшается.

Учтем наличие подложки. В пределе слабой связи димер–подложка ($\Gamma(\omega) \ll t$) плотности состояний эпитаксиального димера (эпидимера) $\bar{\rho}_{\text{dim}}(\omega)$ и составляющих его атомов $\bar{\rho}_{a(s)}(\omega)$ могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{a(s)}(\omega) &= D_{\pm}\rho_{+}(\omega) + D_{\mp}\rho_{-}(\omega), \\ \bar{\rho}_{\text{dim}}(\omega) &= \rho_{+}(\omega) + \rho_{-}(\omega), \\ \rho_{\pm}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \omega_{\pm} - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma^2(\omega)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{\text{sub}}(\omega)$ является функцией уширения локальных уровней ω_{\pm} , функция

$$\Lambda(\omega) = V^2 P \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{sub}}(\omega') (\omega - \omega') d\omega'$$

определяет сдвиг этих уровней, $\rho_{\text{sub}}(\omega)$ — плотность состояний подложки, V — матричный элемент взаимодействия уровней ω_{\pm} с состояниями подложки, P — символ главного значения. Для дальнейшего анализа нужно конкретизировать подложку, задав функцию $\rho_{\text{sub}}(\omega)$.

Рассмотрим адсорбцию на металле. Положив $\rho_{\text{sub}}(\omega) = \rho_m = \text{const}$ (модель Андерсона [5]), получим $\Gamma(\omega) = \Gamma_m = \pi V^2 \rho_m$ и $\Lambda(\omega) = \Lambda_m = 0$. Тогда плотности состояний атомов эпидимера $\bar{\rho}_{a(s)}^m(\omega)$ представляют собой суммы двух лоренцевых контуров $\rho_{\pm}^m(\omega) = \Gamma_m/\pi[(\omega - \omega_{\pm})^2 + \Gamma_m^2]$ с весовыми множителями D_{\pm} [6,7]. При нулевой температуре числа заполнения уровней ω_{\pm} равны

$$n_{\pm}^m = 2 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_{\pm}^m(\omega) d\omega,$$

где ε_F — уровень Ферми системы, откуда с учетом (5) получаем $n_{\pm}^m = (2/\pi) \text{arccot}[(\omega_{\pm} - \varepsilon_F)/\Gamma_m]$. Для эпидимера число заполнения

$$\bar{n}_{\text{dim}}^m = n_{+}^m + n_{-}^m \quad \text{и} \quad \bar{m}^m \equiv \bar{n}_a^m - \bar{n}_s^m = (\bar{\Delta}/\bar{R})(n_{+}^m - n_{-}^m),$$

где $\bar{\Delta} = \delta - \lambda \bar{m}^m/2$, $\bar{R} = \sqrt{\bar{\Delta}^2 + t^2}$. При $\varepsilon_F = 0$ переход заряда между димером и подложкой отсутствует, так что

$\bar{n}_{\text{dim}}^m = 2$. Межатомный переход заряда внутри димера равен

$$\bar{m}^m = (2\bar{\Delta}/\pi\bar{R}) [\arctan(\omega_{-}/\Gamma_m) - \arctan(\omega_{+}/\Gamma_m)].$$

В режиме слабой связи димер–подложка $\Gamma_m/|\omega_{\pm}| \ll 1$ и $\Gamma_m/R \ll 1$ в первом приближении имеем

$$n_{+}^m(\varepsilon_F = 0) \approx 2\Gamma_m/\pi\omega_{+} \quad \text{и} \quad n_{-}^m(\varepsilon_F = 0) \approx 2 - 2\Gamma_m/\pi\omega_{-}.$$

Следовательно,

$$(\bar{m}^m)_{\varepsilon_F=0} \approx -2(\bar{\Delta}/\bar{R})(1 - 2\Gamma_m/\pi\bar{R}).$$

Таким образом, при $\varepsilon_F = 0$ величина межатомного перехода заряда в эпидимере меньше, чем в свободном димере. В пределе $|\varepsilon_F| \ll |\omega_{\pm}|$ имеем $n_{\pm}^m \approx n_{\pm}^m(\varepsilon_F = 0) - 2\rho_{\pm}^m(\omega_{\pm})\varepsilon_F$, где $\rho_{\pm}^m(\omega_{\pm})\varepsilon_F \sim \Gamma_m\varepsilon_F/\bar{R}^2$, т.е. является величиной второго порядка малости. В том же пределе переход заряда между димером и подложкой равен $\bar{m}_{\text{dim}}^m = 2 - \bar{n}_{\text{dim}}^m \approx 2\Gamma_m/\bar{R}$, или величине первого порядка малости. При этом $\partial \bar{m}_{\text{dim}}^m/\partial \lambda = (\Gamma_m\bar{\Delta}/\bar{R}^3)\bar{m}_{\text{dim}}^m$, так что электрон-фононное взаимодействие увеличивает значение $|\bar{m}_{\text{dim}}^m|$ при $\bar{\Delta} > 0$ и уменьшает при $\bar{\Delta} < 0$.

Выше мы рассматривали случай слабой связи димера с подложкой. Легко показать (см., например, [8]), что в режиме сильной связи в нулевом порядке по t^2/Γ_m^2 проблема эпидимера сводится к задаче об адсорбции двух изолированных атомов a и s . Если, как в работе [8], учесть кулоновское отталкивание G электронов атомов a и s , то выражение (4) будет справедливым после замены $w_{a(s)} = \varepsilon_{a(s)} - \lambda n_{a(s)}$ на $w'_{a(s)} = \varepsilon_{a(s)} + G n'_{s,a} - \lambda n'_{a(s)}$.

В настоящей работе мы рассматривали адсорбцию на металле с постоянной плотностью состояний (модель Андерсона), которая применима к описанию простых (непереходных) металлов с широкой sp -зоной. Для d - и f -металлов корректнее использовать модель плотности состояний Фриделя типа „пьедестал“ [9], функция сдвига $\Lambda(\omega)$ для которой приведена в [10]. Отметим, что модель Фриделя подходит и для описания двумерных металлов [11]. В случае адсорбции на полупроводниковой и диэлектрической подложках удобно использовать модель плотности состояний Халдейна–Андерсона [5,12]. Адсорбция на графеноподобных соединениях рассмотрена в [13].

Следует, к сожалению, отметить, что вопрос о роли электрон-фононного взаимодействия в адсорбции практически не изучен (см., например, [4,14]), хотя, с другой стороны, наблюдается возрастающий интерес к электрон-фононным эффектам в эпитаксиальных [15,16] и свободных [17–19] двумерных слоях и топологических изоляторах [20,21]. Поэтому в задаче об адсорбции из-за дефицита информации мы воспользовались простейшей моделью электрон-фононного взаимодействия, аналогичной широко используемой однофононной модели Холстейна [22,23].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F.D.M. Haldane. *Phys. Rev. B* **13**, 281 (1977).
- [2] В.Е. Кравцов, А.Г. Мальшуков. *ЖЭТФ* **75**, 691 (1978).
- [3] С.Ю. Давыдов. Письма в *ЖТФ* **44**, 3, 40–46 (2018).
- [4] S.G. Davison, K.W. Sulston. *Green-Function Theory of Chemisorption*. Springer, Berlin (2006). 211 p.
- [5] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ* **49**, 1508 (2007).
- [6] С.Ю. Давыдов, А.В. Зубов, А.А. Лебедев. Письма в *ЖТФ* **45**, 9, 41 (2019).
- [7] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ* **57**, 819 (2015).
- [8] С.Ю. Давыдов, А.В. Зубов, А.А. Лебедев. Письма в *ЖТФ* **45**, 19, 21 (2019).
- [9] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*. УрО РАН, Екатеринбург (2004). 472 с.
- [10] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. Письма в *ЖТФ* **47**, 11, 37 (2021).
- [11] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТП* **55**, 578 (2021).
- [12] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **13**, 2553 (1976).
- [13] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **51**, 226 (2017).
- [14] Ph. Hofmann, I.Yu. Sklyadneva, E.D.L. Rienks, E.V. Chulkov. *New J. Phys.* **11**, 125005 (2009).
- [15] M. Bianchi, E.D.L. Rienks, S. Lizzit, A. Baraldi, R. Balog, L. Hornekær, Ph. Hofmann. *Phys. Rev. B* **81**, 041403(R) (2010).
- [16] G. Benedek, J.R. Manson, S. Miret-Artés. *Chem. Phys. Phys. Chem.* **23**, 7575 (2021).
- [17] N. Nayyar, D. Le, V. Turkowski, T.S. Rahman. arXiv: 1501.07908.
- [18] F. Karsai, M. Humer, E. Flage-Larsen, P. Blaha, G. Kresse. *Phys. Rev. B* **98**, 234205 (2018).
- [19] L. Chen, O. Skibitzki, L. Pedesseau, A. Létoublon, J. Stervinou, R. Bernard, C. Levallois, R. Piron, M. Perrin, M.A. Schubert, A. Moréac, O. Durand, T. Schroeder, N. Bertru, J. Even, Y. Léger, C. Cornet. *ACS Nano* **14**, 13127 (2020).
- [20] R. Heid, I.Yu. Sklyadneva, E.V. Chulkov. *Sci. Rep.* **7**, 1095 (2016).
- [21] J. Zhu, Y. Xia, G. Li, S. Zhou, S. Wimmer, G. Springholz, A. Pashkin, M. Helm, H. Schneider. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 162105 (2019).
- [22] T. Stauber, N.M.R. Peres. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 055002 (2008).
- [23] N. Sakkinen, Y. Peng, H. Appel, R. van Leeuwen. *J. Chem. Phys.* **143**, 234102 (2015).

Редактор Д.В. Жуманов